

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/017590

International filing date: 26 September 2005 (26.09.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-339418  
Filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 15 November 2005 (15.11.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

14.10.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2004年11月24日

出願番号  
Application Number:

特願2004-339418

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

JP 2004-339418

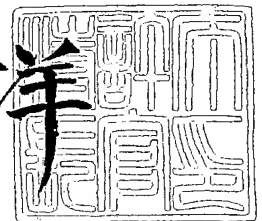
出願人  
Applicant(s):

住友電気工業株式会社

2005年 7月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2005-3064432

【書類名】 特許願  
【整理番号】 104H0970  
【提出日】 平成16年11月24日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C25D 1/00  
C25D 13/00

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪  
製作所内  
【氏名】 新田 耕司

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪  
製作所内  
【氏名】 宮崎 健史

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪  
製作所内  
【氏名】 稲沢 信二

【特許出願人】  
【識別番号】 000002130  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100064746  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】  
【識別番号】 100085132  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】  
【識別番号】 100083703  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 仲村 義平

【選任した代理人】  
【識別番号】 100096781  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 堀井 豊

【選任した代理人】  
【識別番号】 100098316  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 野田 久登

【選任した代理人】  
【識別番号】 100109162  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 酒井 將行

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 008693  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908053

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

タングステンを主成分として含有するとともにタングステンカーバイドを含有する構造体であって、炭素の含有量が前記構造体の 0.1 質量%以上であり、コバルト、ニッケルおよび鉄の含有量の合計が前記構造体の 3 質量%以下である、構造体。

**【請求項 2】**

ビッカース硬さが 800 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の構造体。

**【請求項 3】**

密度が  $10 \text{ g/cm}^3$  以上であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の構造体。

**【請求項 4】**

表面粗さが  $1 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の構造体。

**【請求項 5】**

平均結晶粒径が  $50 \text{ nm}$  以下であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の構造体。

**【請求項 6】**

コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選択された少なくとも 1 種からなる  $5 \mu\text{m}$  以上のプールの個数が前記構造体の表面  $100 \text{ mm}^2$  当たり 1 個以下であることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の構造体。

**【請求項 7】**

マイクロメートルオーダーの形状を有することを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の構造体。

**【請求項 8】**

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の構造体を製造するための方法であって、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの群から選択された少なくとも 2 種と、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素の群から選択された少なくとも 1 種と、タングステンと、亜鉛と、有機化合物と、を含む溶融塩浴から前記構造体を析出させる工程を含む、構造体の製造方法。

**【請求項 9】**

前記溶融塩浴の温度が  $300^\circ\text{C}$  以下で前記構造体を析出させることを特徴とする、請求項 8 に記載の構造体の製造方法。

**【請求項 10】**

前記有機化合物がポリエチレングリコールであることを特徴とする、請求項 8 または 9 に記載の構造体の製造方法。

## 【書類名】 明細書

## 【発明の名称】 構造体および構造体の製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は構造体およびその構造体の製造方法に関し、特に高硬度であって表面の平滑性に優れた構造体およびその構造体の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

タングステンカーバイドは、その優れた機械特性（硬度、強度、靱性および耐摩耗性など）により機械部品や金型などの様々な構造体に用いられている。このようなタングステンカーバイドを含有する構造体は溶射または焼結などの方法により製造されているが、タングステンカーバイド自体の融点が高いため、いずれの方法においてもタングステンカーバイドの結晶粒を連結するためにコバルト、ニッケルまたは鉄などのバインダー金属を用いる必要がある。しかしながら、このような構造体（たとえば、マイクロドリルなど）においては、上記のバインダー金属の塊（プール）が基点となって構造体が破壊してしまうことがあった。

## 【0003】

また、機械部品などのコーティングにタングステンカーバイドを用いる場合には溶射を用いるのが一般的であるが、溶射によって機械部品の表面にコーティングされた皮膜（構造体）は多孔質であって機械強度が低いほか、耐食性も良好ではない。また、溶射のみで平滑な表面を有する皮膜（構造体）を得るのは困難である。また、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) などのマイクロメートルオーダーの形状を有する微細部品またはその微細部品のコーティングにタングステンカーバイドを利用する場合には、上記の溶射や焼結などの方法では十分な精度を得ることができない。

【特許文献1】 特開 2004-124129号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本発明の目的は、高硬度であって表面の平滑性に優れた構造体およびその構造体の製造方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明は、タングステンを主成分として含有するとともにタングステンカーバイドを含有する構造体であって、炭素の含有量が構造体の0.1質量%以上であり、コバルト、ニッケルおよび鉄の含有量の合計が構造体の3質量%以下である構造体である。

## 【0006】

ここで、本発明の構造体のビッカース硬さは800以上であることが好ましい。

## 【0007】

また、本発明の構造体の密度は10 g/cm<sup>3</sup>以上であることが好ましい。

## 【0008】

また、本発明の構造体の表面粗さは1 μm以下であることが好ましい。

## 【0009】

また、本発明の構造体を構成する結晶粒の平均結晶粒径は50 nm以下であることが好ましい。

## 【0010】

また、本発明の構造体においては、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選択された少なくとも1種からなる5 μm以上のプールの個数が構造体の表面100 mm<sup>2</sup>当たり1個以下にすることができる。

## 【0011】

また、本発明の構造体はマイクロメートルオーダーの形状を有することができる。

**【0012】**

さらに、本発明は、上記のいずれかに記載の構造体を製造するための方法であって、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの群から選択された少なくとも2種と、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素の群から選択された少なくとも1種と、タングステンと、亜鉛と、有機化合物と、を含む溶融塩浴から構造体を析出させる工程を含む構造体の製造方法である。

**【0013】**

また、本発明の構造体の製造方法においては、溶融塩浴の温度が300℃以下で構造体を析出させることが好ましい。

**【0014】**

また、本発明の構造体の製造方法において、有機化合物はポリエチレングリコールであり得る。

**【発明の効果】****【0015】**

本発明によれば、高硬度であって表面の平滑性に優れた構造体およびその構造体の製造方法を提供することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0016】**

本発明はタングステンを主成分として含有するとともにタングステンカーバイドを含有する構造体であって、炭素の含有量が構造体の0.1質量%以上であり、コバルト、ニッケルおよび鉄の含有量の合計が構造体の3質量%以下である構造体である。なお、本発明において「主成分として含有」とは、本発明の構造体全体の50質量%以上含有されていることをいう。また、本発明において「炭素の含有量」とは、タングステンと化学結合してタングステンカーバイドを構成している炭素と、タングステンと化学結合していない単体の炭素と、の合計の含有量のことをいう。

**【0017】**

本発明者は、コバルト、ニッケルおよび鉄などのバインダー金属を用いることなく、タングステンを主成分として含有するとともにタングステンカーバイドを含有する新規な構造体を製造できることを見出した。このような本発明の構造体は微細な結晶粒が緻密に集合している多結晶体であって、タングステンと、タングステンと炭素とが化学結合したタングステンカーバイドと、を含有している。なお、本発明の構造体は、タングステンと化学結合していない炭素単体を含有していてもよい。

**【0018】**

従来の溶射や焼結などの方法においては、タングステンカーバイドの結晶粒を連結するためにコバルト、ニッケルおよび鉄などのバインダー金属を用いることが必須であり、最終製品である構造体には必ずこれらのバインダー金属が構造体の5質量%以上含有されていた。しかしながら、本発明においてはバインダー金属を用いる必要がないことから、バインダー金属の含有量を構造体の3質量%以下にすることができるため、バインダー金属のプールを基点とした構造体の破壊を有効に抑制することができる。

**【0019】**

このような本発明の構造体のビッカース硬さは800以上であることが好ましい。この場合には本発明の構造体の硬度がより向上したものとなる。本発明の構造体は微細な結晶粒が緻密に集合した構成となっているため、ビッカース硬さを800以上にすることができる。

**【0020】**

また、本発明の構造体の密度は10 g/cm<sup>3</sup>以上であることが好ましい。この場合には本発明の構造体の硬度や表面の平滑性などの物性がさらに向上する傾向にある。溶射により得られたタングステンカーバイドを含有する従来の構造体は多孔質となることから10 g/cm<sup>3</sup>のような密度を得ることはできないが、本発明の構造体においては微細な結

晶粒が緻密に集合しているため密度を  $10 \text{ g/cm}^3$  以上にすることができる。

#### 【0021】

また、本発明の構造体の表面粗さは  $1 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。この場合には本発明の構造体の表面の平滑性が向上する傾向にある。溶射により得られたタングステンカーバイドを含有する従来の構造体の表面粗さは  $1 \mu\text{m}$  よりも大きく表面の平滑性が悪いが、本発明の構造体は微細な結晶粒が緻密に集合した多結晶体の構成をとっていることから構造体の表面粗さを  $1 \mu\text{m}$  以下にすることができる。なお、本発明において表面粗さとは、算術平均粗さ  $R_a$  (JIS B0601-1994) のことをいう。

#### 【0022】

また、本発明の構造体を構成する結晶粒の平均結晶粒径は  $50 \text{ nm}$  以下であることが好ましい。この場合には本発明の構造体の構成がより緻密なものとなり、本発明の構造体の硬度や表面の平滑性などの物性が更に向上する傾向にある。ここで、本発明において「平均結晶粒径」は、本発明の構造体を構成する結晶粒 1 個の最長部の長さで最短部の長さの平均を 1 個の結晶粒の結晶粒径として、任意の 100 個の結晶粒の結晶粒径を平均したものである。

#### 【0023】

また、本発明の構造体においては、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選択された少なくとも 1 種のバインダー金属からなる  $5 \mu\text{m}$  以上のプールの個数を本発明の構造体の表面  $100 \text{ mm}^2$  当たり 1 個以下にすることができる。この場合には、上記のバインダー金属のプールを基点とした構造体の破壊をより低減することができる傾向にある。従来の溶射や焼結などの方法においてはコバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選択された少なくとも 1 種のバインダー金属を用いる必要があるため、従来のタングステンカーバイドを含有する構造体においては、構造体の表面  $100 \text{ mm}^2$  当たりに上記のバインダー金属からなる  $5 \mu\text{m}$  以上のプールが 1 個よりも多く存在していたが、本発明においては上記のバインダー金属が用いられないため、これらのバインダー金属からなる  $5 \mu\text{m}$  以上のプールの個数を 1 個以下にすることができる。

#### 【0024】

なお、本発明において、上記のバインダー金属のプールの個数は以下のようにして特定される。まず、本発明の構造体の任意の表面全体を EDX (エネルギー分散型 X 線分析装置) による元素マッピングにて解析し、コバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選択された少なくとも 1 種のバインダー金属を 80 質量% 以上含む領域を判別できるように画像処理する。次に、この領域の最長部の長さで最短部の長さとの平均をプール径とし、構造体の表面全体においてこのプール径が  $5 \mu\text{m}$  以上である領域の個数を数える。最後に、数えた領域の個数を構造体の表面の面積  $100 \text{ mm}^2$  当たりの個数に換算することによって、上記のバインダー金属のプールの個数が特定される。

#### 【0025】

以下に、本発明の構造体を製造する方法の一例について説明する。まず、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの群から選択された少なくとも 2 種と、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素の群から選択された少なくとも 1 種と、タングステンと、亜鉛と、有機化合物と、を含む熔融塩浴を作製する。この熔融塩浴は所定のアルカリ金属 (リチウム、ナトリウム、カリウムまたはルビジウム) のハロゲン (フッ素、塩素、臭素またはヨウ素) 化合物および所定のアルカリ土類金属 (ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウム) のハロゲン (フッ素、塩素、臭素またはヨウ素) 化合物の群から選択された少なくとも 2 種と、塩化タングステンなどのタングステン化合物と、塩化亜鉛などの亜鉛化合物との混合物を熔融した熔融塩を作製した後に、たとえばポリエチレングリコールなどの有機化合物を添加して作製することができる。

#### 【0026】

なお、熔融塩浴中に含有され得るリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、フッ素、塩



素、臭素、ヨウ素、タングステンまたは亜鉛の熔融塩浴中における形態は特に限定されず、熔融塩浴中においてたとえばイオンとして存在したり、錯体を構成した状態で存在していてもよい。また、これらの元素は、本発明の熔融塩浴を水に溶解させた試料についてたとえばICP (inductively coupled plasma) 発光分光分析を行なうことによって検出することができる。また、本発明の熔融塩浴に含有される有機化合物の存在は、熔融塩浴を水に溶解させた試料についてたとえばFT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy; フーリエ変換赤外分光法) を行なうことによって検出することができる。

#### 【0027】

この熔融塩浴を図1の模式的構成図に示す電解槽1に収容する。そして、電解槽1中に収容された熔融塩浴2中に陽極3および陰極4を浸漬させた後に、陽極3と陰極4との間に電流を流して熔融塩浴2の電解を行なうことによって、熔融塩浴2中に含有されている金属を陰極4の表面上に析出させることができる。

#### 【0028】

このような本発明の熔融塩浴を用いた場合には熔融塩浴の温度が400℃以下という低温で電解が可能になる。それゆえ、導電性基板上にポリメチルメタクリレート (PMMA) などの樹脂にX線を照射することなどによって微細に形成されたレジストパターンを有する電鍍型を陰極として浸漬させた場合でも熔融塩浴の温度によるレジストパターンの変形を抑制することができる。それゆえ、この場合には、熔融塩浴の温度が400℃以下という低温で本発明の構造体を析出させることができる。なお、熔融塩中におけるポリエチレングリコールなどの有機化合物の分解をなるべく抑制する観点からは、熔融塩浴の温度が300℃以下で熔融塩浴の電解を行なうことが好ましい。

#### 【0029】

本発明においては、上記の方法により、マイクロメートルオーダーの微細に形成されたレジストパターンを有する電鍍型を陰極として電解を行なうことが可能であるため、本発明の構造体はマイクロメートルオーダーの形状を有することができる。

#### 【0030】

ここで、本発明において「マイクロメートルオーダーの形状を有する」とは、たとえば図2(A)および図2(B)の模式的断面図に示すように、本発明の構造体5に凹部および／または凸部が形成されており、その凹部および／または凸部の幅のうち少なくとも1つの幅Dが1μm以上100μm以下であり、その1μm以上100μm以下の幅Dを有する凹部および／または凸部の高さが1μm以上1000μm以下であることをいう。

#### 【0031】

また、導電性基板としては、たとえば金属単体または合金からなる基板や、ガラスなどの非導電性の基材上に導電性の金属等をめっきした基板などを用いることができる。また、本発明の構造体は、たとえばコンタクトプローブ、マイクロコネクタ、マイクロリレー、各種センサ部品などの機械部品またはこれらの機械部品をコーティングする皮膜として用いられる。また、本発明の構造体は、たとえば可変コンデンサ、インダクタ、アレイ若しくはアンテナなどのRFMEMS (Radio Frequency Micro Electro Mechanical System)、光MEMS用部材、インクジェットヘッド、バイオセンサ内電極、パワーMEMS用部材 (電極など) などの機械部品またはこれらの機械部品をコーティングする皮膜として用いられる。

#### 【実施例】

#### 【0032】

##### (実施例1)

ZnCl<sub>2</sub> (塩化亜鉛)、NaCl (塩化ナトリウム)、KCl (塩化カリウム) およびKF (フッ化カリウム) のそれぞれの粉末を200℃の真空オーブン中で12時間乾燥させた。また、WCl<sub>4</sub> (四塩化タングステン) の粉末は100℃の真空オーブン中で12時間乾燥させた。そして、ZnCl<sub>2</sub>とNaClとKClとがモル比で60:20:20となるように、Ar (アルゴン) 雰囲気下のグローブボックス内でこれらの粉末をそれぞれ秤量した後に、同じグローブボックス内にあるアルミナ坩堝中にこれらの粉末を収容

した。

#### 【0033】

また、上記のアルミナ坩堝中に収容された  $ZnCl_2$  と  $NaCl$  と  $KCl$  との混合物 100 モルに対して、 $KF$  が 4 モル、 $WCl_4$  が 0.54 モルとなるように、上記のグローブボックス内で  $KF$  および  $WCl_4$  の粉末をそれぞれ秤量した後に、上記のアルミナ坩堝中にこれらの粉末を収容した。

#### 【0034】

そして、上記のグローブボックス内で  $ZnCl_2$ 、 $NaCl$ 、 $KCl$ 、 $KF$  および  $WCl_4$  が収容されたアルミナ坩堝を加熱してアルミナ坩堝中の粉末を熔融させることによって熔融塩を 500 g 作製した。次に、モレキュラーシーブズにより 24 時間脱水を行なったポリエチレングリコール（重量平均分子量 2000）を 0.54 モル（ $WCl_4$  と同モル）だけ上記の熔融塩に添加して熔融塩浴を作製した。

#### 【0035】

そして、上記のグローブボックス内で、陰極として、鏡面研磨された、算術平均粗さ  $R_a$  (JIS B0601-1994) が 10 nm 未満のニッケル板と、陽極として直径 5 mm のタングステン棒とをこの熔融塩浴中に浸漬させた。次いで、この熔融塩浴の温度を 250 °C に保持した状態で、ニッケル板 1 cm<sup>2</sup> 当たり 3 mA の電流（電流密度 3 mA/cm<sup>2</sup>）が流れるように上記の電極間に電流を 10 時間流した。このような条件で定電流電解を行なうことにより、陰極であるニッケル板の表面上に構造体を析出させた。

#### 【0036】

その後、構造体が析出したニッケル板をグローブボックス内から大気中に取り出し、実施例 1 の構造体を得られた。なお、上記と同様の操作が複数回行なわれて実施例 1 の構造体は複数個得られた。

#### 【0037】

そして、実施例 1 の構造体の組成、表面粗さ、密度、ビッカース硬さ、表面 100 mm<sup>2</sup> 当たりのバインダー金属（コバルト、ニッケルおよび鉄の少なくとも 1 種）のプール径 5 μm 以上のプールの個数および平均結晶粒径についてそれぞれ評価を行なった。その評価結果を表 1 に示す。

#### 【0038】

なお、炭素 (C) 以外のタングステン (W)、亜鉛 (Zn)、酸素 (O)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) および鉄 (Fe) などの成分の組成については、実施例 1 の構造体を酸に溶解した試料について ICP 発光分光分析を行なうことにより評価した。また、実施例 1 の構造体中の炭素 (C) の組成については、酸素気流中高周波加熱燃焼-赤外吸収法により評価した。

#### 【0039】

ここで、酸素気流中高周波加熱燃焼-赤外吸収法は、以下のようにして行なわれた。まず、酸素気流中においてアルミナ坩堝に実施例 1 の構造体を収容し、アルミナ坩堝を加熱することによって実施例 1 の構造体中の炭素と酸素気流中の酸素とを反応させて一酸化炭素および／または二酸化炭素を生成した。次に、このように生成した一酸化炭素および／または二酸化炭素を含む雰囲気中に赤外線照射した。最後に、この雰囲気中の一酸化炭素および／または二酸化炭素が吸収することによって生じた赤外線の減衰量を調査することによって実施例 1 の構造体中の炭素の含有率（質量％）を測定した。

#### 【0040】

また、実施例 1 の構造体の表面粗さの評価は、レーザ顕微鏡（キーエンス社製の型番「VK-8500」）を用いて行なった。表 1 に示す表面粗さの数値が低いほど、より平滑な表面を有していることを示している。なお、表 1 に示す表面粗さは、算術平均粗さ  $R_a$  (JIS B0601-1994) である。

#### 【0041】

また、実施例 1 の構造体の密度の評価は、FIB（集束イオンビーム）装置を用いて、この構造体の中心近傍を 3 mm × 3 mm の矩形状にニッケル板ごと切り取った後に、切り

取られたサンプル中の構造体の密度を算出することにより行なった。なお、この構造体の密度は以下のようにして算出した。まず、FIB装置を用いて、上記のサンプル中の構造体の厚みを測定した。そして、構造体の表面の面積 ( $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ ) と測定された厚みとを掛け算することにより構造体の体積を算出した。他方、予め測定されたニッケル板全体の質量から、切り取られたニッケル板に相当する部分の質量を算出した。そして、上記のサンプル全体の質量を測定し、測定されたサンプル全体の質量から上記の切り取られたニッケル板に相当する部分の質量を引くことによって構造体の質量を算出した。最後に、構造体の質量を構造体の体積で割ることによって、構造体の密度を算出した。

#### 【0042】

また、実施例1の構造体のビッカース硬さについては、ナノインテンダーを用いて測定した。

#### 【0043】

また、実施例1の構造体の表面におけるコバルト、ニッケルおよび鉄からなる群から選択された少なくとも1種のバインダー金属からなるプール径  $5\text{ }\mu\text{ m}$  以上のプールの個数は、実施例1の構造体の表面全体をEDXによる元素マッピングにて解析し、バインダー金属を80質量%以上含む領域を判別できるように画像処理した後にプール径が  $5\text{ }\mu\text{ m}$  以上である領域の個数を数え、数えた領域の個数を実施例1の構造体の表面の面積  $100\text{ mm}^2$  当たりの個数に換算して算出した。

#### 【0044】

また、実施例1の構造体の平均結晶粒径は、TEM (透過型電子顕微鏡) の暗視野像より画像を解析して測定した。

#### 【0045】

また、ESCA (X線光電子分光法) により、実施例1の構造体の表面から得られるピークのケミカルシフトを調査した。その結果、実施例1の構造体中の炭素がタングステンと化学結合したタングステンカーバイドの状態で含有されていることが確認された。

#### 【0046】

なお、上記の実施例1の構造体の評価は、得られた複数個の実施例1の構造体を利用して行なわれた。

#### 【0047】

##### (実施例2)

ポリエチレングリコールに代えてジエチレングリコールモノメチルエーテルを添加したこと以外は実施例1と同様にして実施例2の構造体を複数個得た。そして、実施例2の構造体の組成、表面粗さ、密度、ビッカース硬さ、表面  $100\text{ mm}^2$  当たりのバインダー金属 (コバルト、ニッケルおよび鉄の少なくとも1種) のプール径  $5\text{ }\mu\text{ m}$  以上のプールの個数および平均結晶粒径についてそれぞれ実施例1と同様の方法で評価を行なった。その評価結果を表1に示す。

#### 【0048】

また、実施例2の構造体についてもESCA (X線光電子分光法) により調査した結果、実施例2の構造体中の炭素はタングステンカーバイドの状態で含有されていることが確認された。

#### 【0049】

##### (比較例1)

ポリエチレングリコールを添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして比較例1の構造体を複数個得た。そして、比較例1の構造体の組成、表面粗さ、密度、ビッカース硬さ、表面  $100\text{ mm}^2$  当たりのバインダー金属 (コバルト、ニッケルおよび鉄の少なくとも1種) のプール径  $5\text{ }\mu\text{ m}$  以上のプールの個数および平均結晶粒径についてそれぞれ実施例1と同様の方法で評価を行なった。その評価結果を表1に示す。

#### 【0050】

##### (比較例2)

造粒焼結法によりタングステンカーバイド (WC) を90質量%およびコバルトを10

質量%含有する溶射用粉末を作製した。そして、実施例1で用いられたものと同様のニッケル板の表面に、この溶射用粉末を用いて高速フレイム溶射法により溶射を行ない、ニッケル板の表面に厚さ10 $\mu$ mの皮膜(比較例2の構造体)を形成した。そして、比較例2の構造体の組成、表面粗さ、密度、ビッカース硬さ、表面100mm<sup>2</sup>当たりのバインダー金属(コバルト、ニッケルおよび鉄の少なくとも1種)のプール径5 $\mu$ m以上のプールの個数および平均結晶粒径についてそれぞれ、実施例1と同様の方法で評価を行なった。その評価結果を表1に示す。なお、比較例2の構造体も複数個形成された。

【0051】

【表1】

	組成(質量%)							表面粗さ ( $\mu$ m)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ビッカース 硬さ (Hv)	プール 個数 (個)	平均結晶 粒径 (nm)
	W	Zn	O	C	Ni	Co	Fe	その他				
実施例 1	95.1	0.1	3.0	0.8	0.0	0.0	0.0	1.0	17.0	1020	0	12
実施例 2	94.8	0.6	2.0	1.1	0.0	0.0	0.0	1.5	16.9	1100	0	9
比較例 1	95.0	0.2	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	17.9	700	0	23
比較例 2	80.9	0.0	2.1	5.3	0.6	9.6	0.2	1.3	12.3	920	26	250

## 【0052】

表1に示すように、実施例1および実施例2の構造体の表面は、比較例1および比較例2の構造体の表面よりも平滑であることが確認された。また、実施例1および実施例2の構造体のビッカース硬さは、比較例1および比較例2の構造体のビッカース硬さよりも大きいことが確認された。

## 【0053】

## (実施例3)

直径3インチの円板状のシリコン基板の表面上に $0.3\mu\text{m}$ の厚さでチタンのスパッタリングを行ないチタン層を形成した。そして、このチタン層上にPMMAからなる幅 $1\text{cm}\times$ 長さ $1\text{cm}\times$ 厚さ $30\mu\text{m}$ のフォトレジストを塗布した。次いで、このフォトレジストの一部にSR光（シンクロトン放射光）を照射し、SR光が照射された部分のフォトレジストを選択的に除去することによって、チタン層上にライン／スペースが $50\mu\text{m}/50\mu\text{m}$ の縞状のレジストパターンを形成した。

## 【0054】

そして、Ar雰囲気下のグローブボックス内で、上記のレジストパターン形成後のシリコン基板を陰極として、タングステン棒を陽極として、実施例1で用いられた熔融塩浴と同様に作製された熔融塩浴 $1000\text{g}$ 中に浸漬させた。次いで、この熔融塩浴を $250^\circ\text{C}$ に保持した状態でこれらの電極間にシリコン基板上のチタン層 $1\text{cm}^2$ 当たり $3\text{mA}$ の電流（電流密度 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ ）を60時間流して定電流電解を行なうことによって、チタン層上に実施例3の構造体を析出させた。

## 【0055】

定電流電解の終了後、グローブボックスからシリコン基板を取り出した。そして、シリコン基板を水洗することにより、シリコン基板に付着した塩を除去した。続いて、シリコン基板を乾燥させた後、 $\text{CF}_4$ （四フッ化炭素）と $\text{O}_2$ （酸素）との混合ガスを用いたプラズマアッシングを行なうことによって、チタン層上のフォトレジストを除去した。最後に、チタン層上の実施例3の構造体を機械的に剥離することによって、マイクロメートルオーダーの形状を有する、実施例3の構造体を得ることができた。なお、実施例3の構造体の組成を実施例1と同様にして評価したところ、実施例3の構造体の組成は表1に示す実施例1の構造体の組成と同一であった。

## 【0056】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0057】

本発明は、機械部品および機械部品にコーティングされる皮膜などの製造に好適に利用される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0058】

【図1】本発明の構造体の製造に用いられる装置の一例を示した模式的な構成図である。

【図2】マイクロメートルオーダーの形状を有する本発明の構造体を図解する模式的な断面図である。

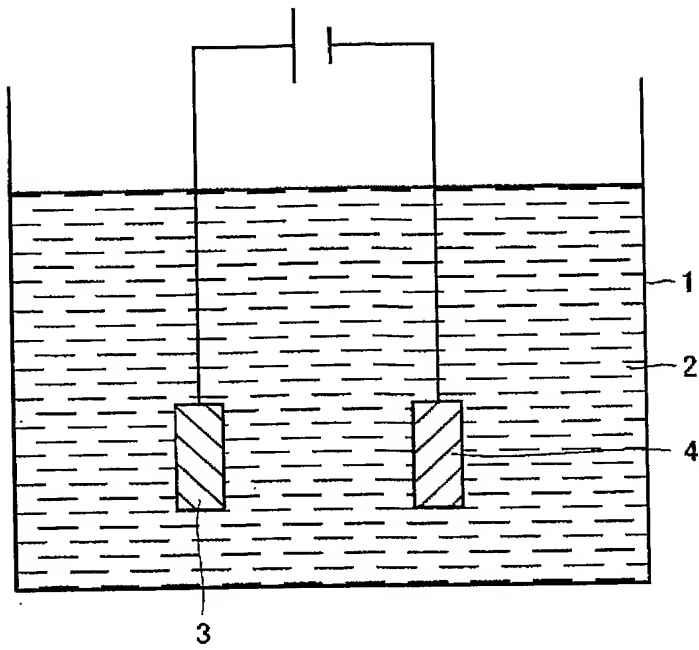
## 【符号の説明】

## 【0059】

1 電解槽、2 熔融塩浴、3 陽極、4 陰極、5 構造体。

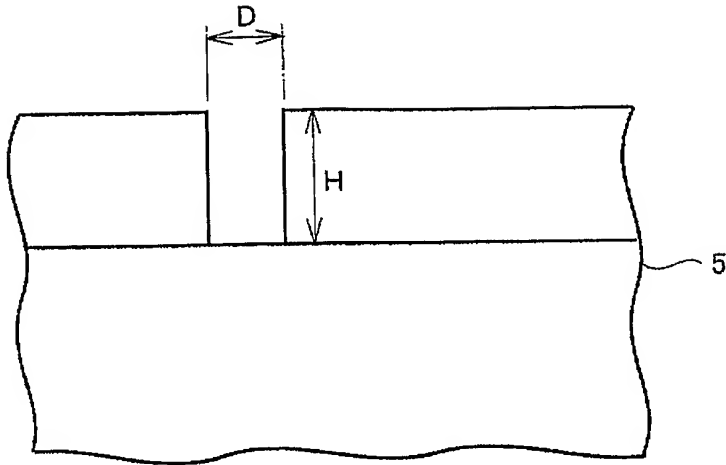
【書類名】 図面

【図 1】

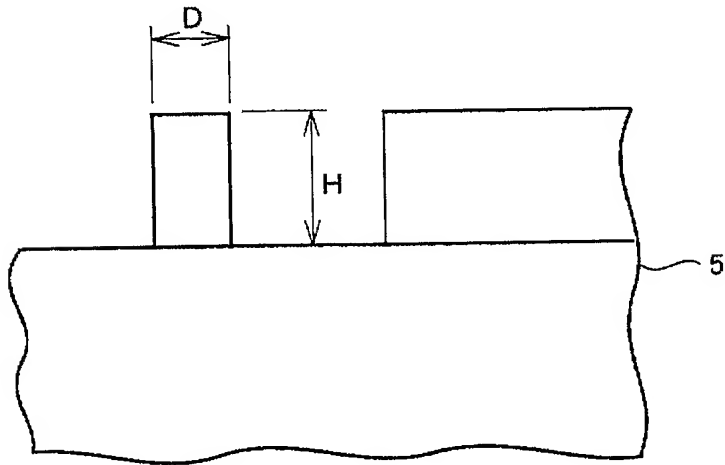


【図 2】

(A)



(B)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高硬度であって表面の平滑性に優れた構造体およびその構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 タングステンを主成分として含有するとともにタングステンカーバイドを含有する構造体であって、炭素の含有量が構造体の 0.1 質量%以上であり、コバルト、ニッケルおよび鉄の含有量の合計が構造体の 3 質量%以下である構造体およびその構造体の製造方法である。ここで、構造体のビッカース硬さは 800 以上であることが好ましい。

【選択図】 図 1.



特願 2 0 0 4 - 3 3 9 4 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 3 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友電気工業株式会社